

Sn の電炉鋼板破壊靱性に与える影響と鉄スクラップへの混入要因の解明

Effect of Sn on Fracture Toughness of Electric Furnace Steels and Factor Analysis of Its Contamination in Steel Scrap

東京大学大学院 工学系研究科 システム創成学専攻 学籍番号 37-206430 林 沙紀
指導教員 川畑友弥 教授

Keywords: スクラップ、焼き戻し脆化、粒界偏析、選鉱

1. 研究背景・目的

鉄鋼材は、鉄鉱石を原材料として高炉や転炉で作られる高炉材と、鉄スクラップから電炉で作られる電炉材に大きく分けられる。電炉材は廃材のリサイクルであるため品質が安定しておらず、高炉材には含まれない Sn や Cu といった精錬では取り除くことができない不純物（トランプエレメントと呼ばれる）が含まれることがある。しかし、電炉での生産は高炉・転炉での生産と比べて二酸化炭素の排出量が少なく済む。鉄鋼業は他の産業と比べても二酸化炭素排出量が多く、低炭素社会を進めて行くためには鉄鋼業における二酸化炭素排出量の削減は重要である。そのため、粗鋼生産量における電炉材比率の向上は急務である。

しかし、日本における電炉材の市場占有率は先進国の中でも最低ランクである。理由としては、トランプエレメントである Sn が大入熱溶接をする際、溶接部の破壊靱性が悪化するため、大入熱溶接を必要とする大型構造物には使われていないことが挙げられる。また他にも、トランプエレメントである Sn や Cu は熱間延性の低下を引き起こし、結果として製造時の割れに繋がることもある。

そこで、本研究においては、特に Sn に注目し大きく分けて二つのアプローチを行う。一つ目は Sn が原料スクラップに混入する理由やその流通フローを調査し、混入防止のための見極める方策を提案することである。二つ目は添加許容上限量の見極めである。Sn による焼き戻し脆化について実験を通して許容上限量を探し、そのメカニズムについて考察する。

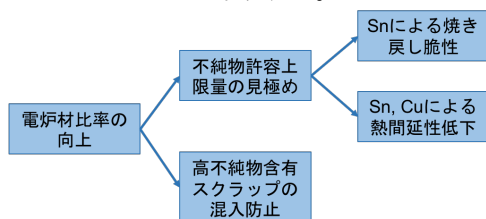


図1 研究のフローチャート

2. 電炉厚板原料スクラップへの高 Sn スクラップ混入要因調査

2.1 操業データからの逆解析によるスクラップ分布推定

Sn 含有量の中期的推移を把握するため、中部鋼鉄株から 2010 年 10 月から 2021 年 10 月までの過去 10 年間の操業データをいただき解析した。Sn の濃後分布ヒストグラムを Fig. 2.1 に示している。別途調査した時系列データも含め以下の特徴が見いだせた。

- ✓ 分布は高値側に裾が広がっており、分布は歯抜けになっている
- ✓ 明確な下限値があり、含有量がゼロになることは殆どない
- ✓ 時系列変化は小さい

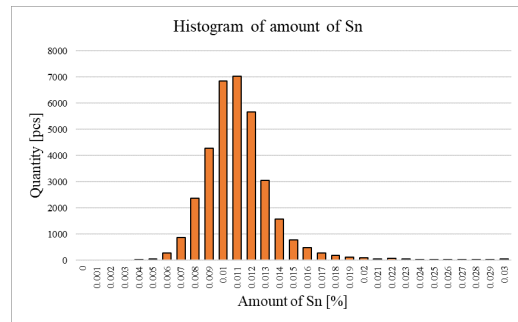


Fig. 2.1 Histogram of Sn amount of production result.

この分布を基にして Sn 混入の原因となるスクラップの重量や化学成分の分布を逆に推定するシミュレーションを行った。シミュレーションではスクラップの重量の平均値や個数およびそれらの標準偏差、含有する Sn 濃度の平均値および標準偏差をパラメータとし、ベイズ推定法によりパラメータを推定しながら多数回の試行を行い、もっともヒストグラムを良く再現できるパラメータセットを求めた。最適解のときのヒストグラムを Fig. 2.2 に示す。得られたヒストグラムは実績値と良く一致していることからこのときのパラメータセットから、「重量が大きく(平均 940kg)Sn 量の少ないスクラップと重量が小さく

(平均 60kg)Sn 量の多いスクラップが少量ある」と推定可能である。この結果も混入スクラップ特定へのヒントとなる。

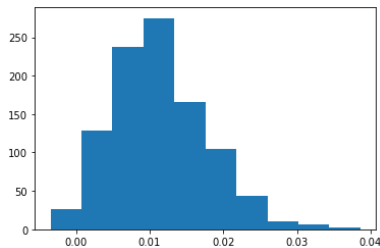


Fig. 2.2 Histogram of Sn amount of simulation.

2.2 高 Sn 含有スクラップ種の特定

JOGMEC 鉱物資源マテリアルフロー資料などから鉄スクラップとして回収される可能性のある主な Sn 合金は缶類、銅合金、はんだであることが分かった。缶類はプレスとして回収され厚板スクラップの主原料であるヘビー屑に混入する可能性は低い。また、はんだに含まれる Sn 量がスクラップ全体重量に対する割合は極めて小さいと考えられること、電気・電子部品は鉄スクラップとは別のリサイクルフローが存在し流通として混在することは考えにくいことから、ヘビー屑への主な Sn 混入源は銅合金が主体ではないかと考えられた。

2.3 高 Sn スクラップの特定と混入防止策

銅合金の生産状況とヘビー屑への混入可能性を考慮した摺動部を持つ機械部品や配管が有力であることを突き止めた。また、ランダムにスクラップの化学成分を調査した結果、高いものは多くが管状形状をスクラップの一部に有している場合が多いことが判った。例を図 23 に示す。またこれらのスクラップの目測重量は 2.1 節のシミュレーションによる高 Sn スクラップの平均重量と悪くない一致を示した。



Fig. 2.3 An example of the scrap with sliding part

ただし、摺動部やパイプ状の部品を持つスクラップの全てが銅合金であるわけではないが、それらを銅合金と鉄合金へ分けることは現時点では難しかったため、高 Sn スクラップの選り分け方として、自動で摺動部やパイプ状の部品を持つものを選り分け、選り分けられた製品の摺動部の化学成分を人力で調べて非鉄合金を含むスクラップを見つける、という手法を提案する。

3. Sn 許容上限値導出のための破壊靱性試験

3.1 Sn による焼き戻し脆化の先行研究

1959 年、Sn が材料の脆性破壊に関与することが初めて発見された[1]。続いて、1972 年において、Schulz と McMahon は焼き戻しにおける粒界偏析の仮想モデルを提唱した[2]。日本においても Sn は粒界脆化により鉄の破壊靱性低下を引き起こすことが鋭意研究され、多く報告されている(図 2)[3]。近年では電炉材に取り除くことができない元素として含まれるに着目され研究が行われている[4]。

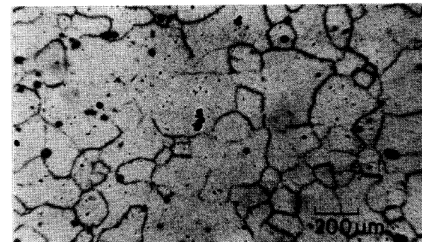


Fig. 3.1 Observation of Sn segregation at grain boundary in pure iron [3]

そもそも焼き戻しとは、焼き入れを行って低下した靱性を回復させるため、変態点よりも低い温度に再加熱する処理のことである。しかし、焼き戻しがある温度域で行われた場合、逆に靱性が悪くなることもある。これを焼き戻し脆化と呼ぶ。Sn 添加鋼の場合 350~500℃で脆化が顕著化するとされ、青熱脆性と呼ばれる場合がある。本研究では特に多層溶接の熱影響部における二度目・三度目の熱影響にてこの温度域に再加熱される場合に着目する。

3.2 実験

Sn の含有量を意図的に変化させて製作した鋼板を用い、実験的にその悪影響の有無および程度を評価する。

3.2.1 溶接部の再現熱サイクル

建築用に多く用いられる板厚 25mm を対象とし、比較的高い入熱 3.0kJ/mm のサブマーシアーク溶接相当の熱サイクルが加わった際の溶接融合線部の組織および靱性の変化について調査することとし、伝熱計算により試験片に高周波加熱により付与する熱サイクルを算出した[5]。

3.2.2 実験手順

本研究では、焼き戻し脆化挙動観察のため、Table1 に示す化学成分を含む鋼塊を真空溶解にて製作し、板厚 15mm まで圧延した後試験片を加工し、1400℃の CGHAZ サイクルと低温域(ここでは 400℃に決定)での焼き戻しサイクルを与える(図 2)。熱サイクルは日鉄テクノロジー(株)の協力を得て高周波を用いた熱サイクル専用装置を用いた。

Table1 Chemical compositions of steels tested

Steel	C	Si	Mn	P	S	Ti	B	Sn
D	0.05	0.23	1.3	0.012	0.005	0.020	0	0.01
F	0.05	0.23	1.3	0.012	0.005	0.020	0.0010	0.01
H	0.05	0.23	1.3	0.012	0.005	0.020	0	0.1
I	0.05	0.23	1.3	0.012	0.005	0.020	0	0.1
J	0.05	0.23	1.3	0.012	0.005	0.020	0.0010	0.2
K	0.05	0.23	1.3	0.012	0.005	0.020	0.0010	0.2

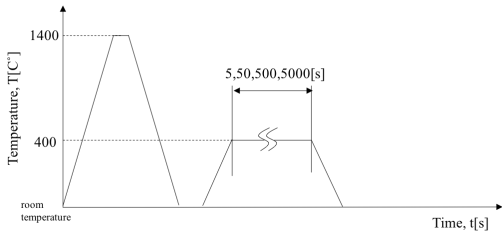


Fig. 3.2 Heat treatment condition

3.3 破壊靱性試験結果

再現熱サイクル付与後の試験片から熱サイクル付与部が靱性評価部になるようにFig.3.33に示す破壊靱性試験片を採取し主に-110°Cにて破壊靱性試験を実施した。実験結果を式(3-1)に示す算定式[6]にて限界CTODとして計算し評価した。

$$\delta = \frac{K^2(1-\nu^2)}{m\sigma_{ys}E} + f_p \frac{r_p(W-a_0)}{r_p(W-a_0)+a_0+z} V_p \quad (3-1)$$

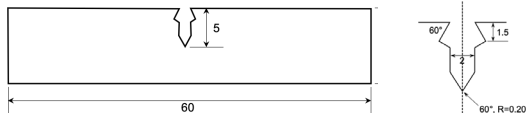


Fig. 3.3 Fracture toughness specimen

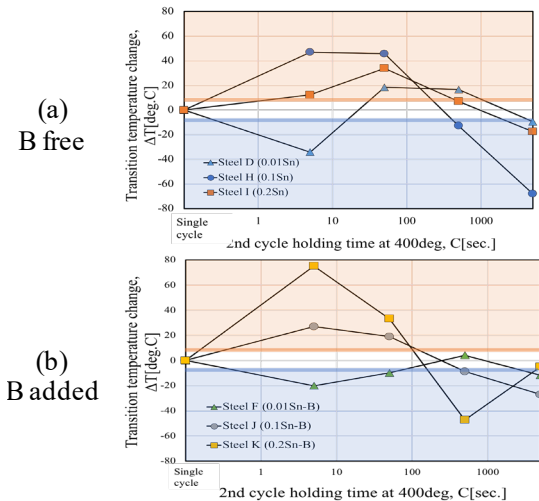


Fig. 3.4 Toughness change by low temperature tempering for CGHAZ

延性脆性遷移温度で整理した破壊靱性試験結果は Fig. 3.4 のようになった。この図から、以下のことが確かめられた。

- ✓ Low-Sn系 (D, E, F, G鋼) においては焼き戻し脆化はほとんど確認されないが、Mid-Sn系 (H, I鋼) や High-Sn系 (J, K鋼) におい

ては焼き戻し脆化が見られること。

- ✓ 焼き戻し保持時間が 5000s まで増えると、焼き戻し脆化の起こった鋼種においても靱性が向上すること。

つまり、Sn の含有率が 0.01% 以下の場合焼き戻し脆化は起こりづらいが、Sn の含有率が 0.1% 以上になると Sn が原因となる焼き戻し脆化が起こるのだと考えられる。また 2 点目に関しては、保持時間が増えるにつれて焼き戻し脆化の効果を焼き戻し本来の目的である靱性向上の効果が上回ったからだと考えることができる。

また、特に焼き戻しにより靱性低下が顕著であった試験片について破面 SEM 観察を行うことにより脆性破壊起点部の特徴を考察した(Fig. 3.5)。全ての試験片において粒界破壊でなく粒内破壊であるへき開破壊が起こっていた。これは Sn が粒界破壊を起こしやすくすることで焼き戻し脆化が起こるとする従来の知見とは異なる実験結果であるため、既存知見には無い新たなメカニズムを考察する必要がある。

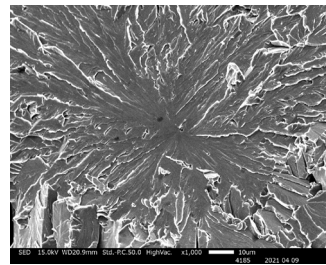


Fig. 3.5 An example of fracture surface at trigger point of brittle fracture

3.4 焼き戻し脆化メカニズムとモデル化

3.4.1 焼き戻し脆化によるへき開破壊のメカニズム

Sn は偏析するとその周辺の Fe 同士の結合力を弱めるため[7]、Sn が偏析した部分は破壊の起点となりうる脆化相になる。Sn は粒界に偏析すると考えられているが、粒界だけでなく粒内の析出物周辺にも Sn は偏析する[8]。よって粒界にも粒内にも脆化相が増える、つまり Sn の偏析によって粒内破壊と粒界破壊のどちらも起こる確率が上昇すると考えられる。今回使用した試験片は 1350°C という高温で熱処理されているため、結晶粒径が比較的大きい。よって粒界・粒内破壊の発生段階における Stage III は破壊の発生に大きくは寄与せず、Stage I のマイクロクラックの大きさ、析出物の大きさの違いによりどちらの破壊が起こるのか決まる可能性がある。粒界破壊の発生はマイクロボイドの進展であるためより大きなひずみが必要であるが、できたマイクロクラックは小さく粒界破壊の Stage II の駆動力は小さいままである一方、粒内の析出物はいわゆるパイルアップ転位により剥離が起こりやすく、剥離後のクラ

ック長さは大きいいため粒内破壊の Stage II の方が発生しやすいと考えられる。

一方でそもそも、結晶粒径が大きい場合粒界だけでなく粒内の析出物等にも転位がパイラップされるため、焼き戻し前から粒内破壊の起こる確率の方が高いとも考えられる。焼き戻し前の破壊確率と焼き戻しによる破壊確率の増加分を足し合わせた結果、粒内破壊の起こる確率の方が高くなったのではないかと考えられる。模式図を Fig. 3.6 に示す。

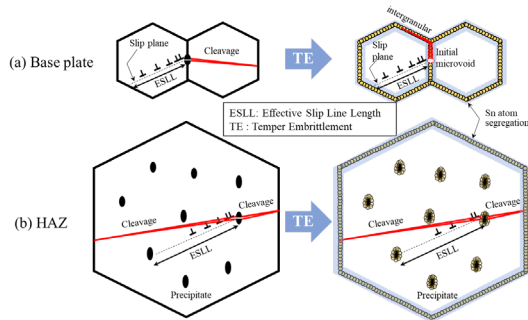


Fig. 3.6 Schematic illustration of the proposed temper embrittlement mechanism for HAZ microstructure.

3.4.2 モデル

焼き戻し効果と脆化効果の競合を表現するモデルを提案する。これは、前項の考察が定量的に妥当なものかの検証および実験未実施条件実験の特性を外挿推定するである。

T = 焼き戻し保持温度、 t = 焼き戻し保持時間、 $Sn = Sn$ の質量%として以下の焼き戻し効果 (右辺第一項) および焼き戻し脆化 (右辺第二項) が条件により競合する式を提案する。形式は式(3.1)に示すように、第一項を Hollomon-Jaffe[9]型の焼き戻しによる靱性回復効果、第二項を焼き戻し脆化として、両者の和とした。

$$\Delta T = A \cdot \lambda \cdot T (\ln(t + B) - \ln(B)) + C \cdot \lambda \cdot T + D(t) \cdot Y_i(Sn, T, t) \quad (3.1)$$

(各変数の意味は紙面の制約により省略)

第一項は短時間焼き戻しによる靱性回復加速効果[10]の確認を考慮し、溶接のような短時間熱処理条件を含む条件に適合するように焼き戻しパラメータの改良を図ったものである(Fig. 3.7)。また第二項は偏析に関する McLean の熱力学的平衡および動的モデルに基づき、粒界への Sn カバー率 Y_i を用いている。またこの式が複雑な関数を含むため汎関数としてシグモイド関数を用いてモデル計算に組み込む工夫を行っている。式に必要な係数について実験データからフィッティングして求め、予測式を得た。 Sn を変化させると任意の焼き戻し温度・時間条件における靱性低下量が予測できる。焼き戻し時間を固定すれば、どの温度条件が最も靱性を低下させるかを計算することもできるため、Fig. 3.8 には $Sn=0.08\%$ の時の最悪の温度条件における靱性低下量を示してい

る。靱性の低下許容量を決定するのは容易ではないが、今回の実験が試験片全体が最悪の靱性を持つ再現熱サイクル試験法で得た結果であるということを考え併せ、ここでは仮に靱性低下 30°C を許容できる量であると考えた場合にはこの $Sn=0.08\%$ が含有量としての許容限界であることが判った。

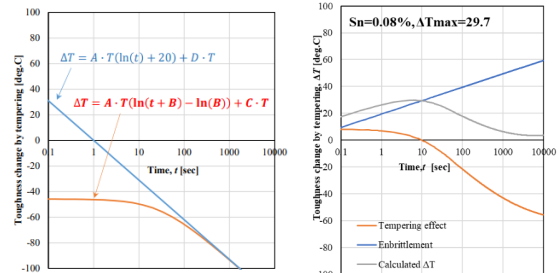


Fig. 3.7 Proposed tempering parameter considering maximum ΔT for short-time tempering effect $Sn=0.08\%$

4. まとめ

本研究では今後のカーボンニュートラル社会の素材製造に必須であると考えられる電炉法の適用比率拡大を阻害している Sn 混入に着目した。操業データ解析・マテリアルフローを詳細に調査することにより銅合金が鉄製品内部の摺動部に用いられていることが主要因であることを突き止めた。さらに、溶接熱影響部を想定した様々な熱サイクル付与後の破壊靱性試験を実施し、その結果を基礎とした数理モデルを作成することにより許容上限量を提案した。

今後は許容上限近くの Sn 量を持つ鋼板を用いた実適用を想定した実験を実施すること、さらに混入防止策として摺動部を持つスクラップ混入を磁選や機械学習にて製作した画像認識法にて実際に実施してみることが必要である。将来的には Sn の混入については鋼製品製造時にタグ付けを行い、スクラップ市場への放流時に仕分けする仕組みづくりなども必要ではないかと考えられる。

参考文献

- [1] Steven, W. and Balajiva, K., Journal of the Iron and Steel Institute, JISIA, Vol. 193, 1959, pp. 141-147
- [2] B. J. Schulz and C. J. McMahon, Jr., ASTM STP 499, American Society for Testing and Materials, 1972, pp.104-135
- [3] 小沢ら, 日本金属学会誌(1979), 第 43 巻, 1048-1055.
- [4] 犬嶋ら, 溶接学会秋季全国大会講演概要, 2019, p. 362-363
- [5] 百合岡, 児島, 溶接学会論文集, 第 22 巻 第 1 号 p. 53-60 (2004),
- [6] T. Kawabata et al, Engineering Fracture Mechanics, 159, p.16-34.
- [7] 山口正剛, まてりあ, 第 54 巻, 第 3 号, pp. 110-117
- [8] Z. Liu, M. Kuwabara, R. Satake and T. Nagata, ISIJ International, Vol. 49 (2009), No. 7, pp. 1087-1093.
- [9] J. H. Hollomon, and J. H. Jaffe. (1945), Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers, Vol. 162, p.223-249.
- [10] V.K. Euser et al, Metallurgical and Materials Transactions A, Volume 50A, p.3654-3662.